(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 28. August 2003 (28.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 03/06995 A1

(51) Internationale Patentklassifikation7:

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP03/01322

A01N 37/22

(22) Internationales Anmeldedatum:

11. Februar 2003 (11.02.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102 07 773.8

23. Februar 2002 (23.02.2002) DI

102 15 291.8

8. April 2002 (08.04.2002) DI

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER CROPSCIENCE AKTIENGE-SELLSCHAFT [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RIECK, Heiko [DE/FR]; 9, rue Claude Monet, F-69110 Ste. Foy-lès-Lyon (FR). DUNKEL, Ralf [DE/DE]; Krischerstr. 22, 40789 Monheim (DE). ELBE, Hans-Ludwig [DE/DE]; Dasnöckel 59, 42329 Wuppertal (DE). WACHEN-DORFF-NEUMANN, Ulrike [DE/DE]; Oberer Markenweg 85, 56566 Neuwied (DE). MAULER-MACHNIK, Astrid [DE/DE]; Neuenkamper Weg 48, 42799 Leichlingen (DE). KUCK, Karl-Heinz [DE/DE]; Pastor-Löh-Str. 30 a, 40764 Langenfeld (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT; Legal and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

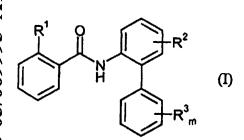
Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD. TG
- hinsichilich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MICROBICIDAL AGENTS ON THE BASIS OF BIPHENYL BENZAMIDE DERIVATIVES

(54) Bezeichnung: MIKROBIZIDE MITTEL AUF BASIS VON BIPHENYLBENZAMID-DERIVATEN



- (57) Abstract: Disclosed are new microbicidal agents on the basis of biphenyl benzamide derivatives of general formula (I), in which R^1 , R^2 , R^3 , and m have the meanings indicated in the description, and new biphenyl benzamides, several methods for producing said substances, and the use thereof for controlling parasites, and new intermediates and methods for the production thereof.
- (57) Zusammenfassung: Neue mikrobizide Mittel auf Basis von Biphenylbenzamid-Derivaten der allgemeinen Formel (I) in welcher R¹, R², R³ und m die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, sowie neue Bi-

phenylbenzamide, mehrere Verfahren zur Herstellung dieser Stoffe und deren Verwendung zur Bekämpfung von Schädlingen, sowie neue Zwischenprodukte und Verfahren zu deren Herstellung.

WO 03/069995 A1

WO 03/069995 A1



hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht

10

20

Mikrobizide Mittel auf Basis von Biphenylbenzamid-Derivaten

Die vorliegende Erfindung betrifft neue mikrobizide Mittel auf Basis von teilweise bekannten Biphenylbenzamid-Derivaten und die Verwendung dieser Stoffe zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen. Außerdem betrifft die Erfindung auch neue Biphenylbenzamid-Derivaten und mehrere Verfahren zu deren Herstellung.

Es ist bereits bekannt, dass Biphenylbenzamid-Derivate zur Bekämpfung von Arten des phytopathogenen Pilzes Botrytis eingesetzt werden können (vgl. EP-A 0 545 099). Die Wirksamkeit dieser vorbekannten Verbindungen ist jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen nicht in allen Anwendungsgebieten völlig zufriedenstellend.

Weiterhin sind bestimmte Biphenylbenzamid-Derivate bekannt, wie beispielsweise die Verbindungen N-(2'-Fluor-1,1'-biphenyl-2-yl)-2-(trifluormethyl)benzamid und N-(4'-Fluor-1,1'-biphenyl-2-yl)-2-(trifluormethyl)benzamid (vgl. EP-A 0 545 099).

Über eine breite fungizide Einsetzbarkeit dieser Verbindungen ist bisher nichts bekannt. Weiterhin ist nicht bekannt, inwieweit diese Verbindungen gegen andere mikrobielle, z.B. bakterielle, Schädlinge eingesetzt werden können.

Es wurde nun gefunden, dass die teilweise bekannten Biphenylbenzamid-Derivate der Formel (I)

$$\mathbb{R}^1$$
 \mathbb{R}^2 \mathbb{R}^3 \mathbb{R}^3 \mathbb{R}^3

25 in welcher

R¹ für Methyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod steht,

R² für Wasserstoff oder Fluor steht,

- R³ für Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, oder für C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Halogenalkylthio oder C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 13 Halogenatomen steht,
- für 1, 2, 3, 4 oder 5 steht, wobei die Reste R³ gleich oder verschieden sein können, wenn m für 2, 3, 4 oder 5 steht,

sehr gut zur Bekämpfung von phytopathogenen Schaderregern aus der Klasse der Chytridiomycetes (Unterabteilung der Mastigomycotina), der Klasse der Zygomycetes (Zygomycotina), der Klassen der Hemiascomycetes, Plectomycetes, Pyrenomycetes, Laboulbeniomycetes, Locoloascomycetes (Ascomycotina), sowie aus den Unterabteilungen der Basidiomycotina und der Deuteromycotina, sowie schädlicher Mikroorganismen im Materialschutz geeignet sind.

- Die Verbindungen der Formel (I) können in Abhängigkeit von der Art der Substituenten als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen. Die Erfindung betrifft sowohl die Verwendung der reinen Isomeren als auch der Isomerengemische.
- Die erfindungsgemäß verwendbaren Biphenylbenzamid-Derivate sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

Bevorzugt verwendbar sind Biphenylbenzamid-Derivate der Formel (I), in welcher

- 25 R¹ für Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod steht,
 - R² für Wasserstoff oder Fluor steht,

30

R³ für Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₂-C₄-Alkenyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, oder für C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 9 Halogenatomen steht.

m für 1, 2, 3 steht, wobei die Reste R³ gleich oder verschieden sein können, wenn m für 2 oder 3 steht.

Besonders bevorzugt verwendbar sind Biphenylbenzamid-Derivate der Formel (I), in welcher

- R¹ für Trifluormethyl oder Iod steht.
- R² für Wasserstoff steht,
- R³ für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, n-, i-Propyl, n-, i-, s-, t-Butyl,
 Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, oder für C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂Halogenalkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen steht,
 - m für 1, 2 steht, wobei die Reste R³ gleich oder verschieden sein können, wenn m für 2 steht.

15

Ganz besonders bevorzugt verwendbar sind Biphenylbenzamid-Derivate der Formel (I), in welcher

- R¹ für Trifluormethyl oder Iod steht,
- 20 R² für Wasserstoff steht,
 - R³ für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Methylthio, Trifluormethyl,
 Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio steht,
 - m für 1, 2 steht, wobei die Reste R³ gleich oder verschieden sein können, wenn m für 2 steht.

25

Weiterhin ganz besonders bevorzugt verwendbar sind Verbindungen der Formel (I), in welcher R¹ für Trifluormethyl steht.

Weiterhin ganz besonders bevorzugt verwendbar sind Verbindungen der Formel (I), in welcher R¹ für Iod steht.

Weiterhin ganz besonders bevorzugt verwendbar sind Verbindungen der Formel (I), in welcher R² für Wasserstoff steht.

Weiterhin ganz besonders bevorzugt verwendbar sind Verbindungen der Formel (I), in welcher R² für Fluor steht.

Weiterhin ganz besonders bevorzugt verwendbar sind Verbindungen der Formel (I), in welcher R³ für Fluor, Chlor oder Brom steht.

- Weiterhin ganz besonders bevorzugt verwendbar sind Verbindungen der Formel (I), in welcher R³ für Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio steht.
 - Weiterhin ganz besonders bevorzugt verwendbar sind Verbindungen der Formel (I), in welcher m für 2 steht.
- Die erfindungsgemäß verwendbaren Biphenylbenzamid-Derivate der Formel (I) eignen sich sehr gut zur Bekämpfung von phytopathogenen Schaderregern der Klassen Chytridiomycetes, Zygomycetes, Hemiascomycetes, Plectomycetes, Pyrenomycetes, Laboulbeniomycetes, Locoloascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes, sowie schädlicher Mikroorganismen im Materialschutz wie Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae.
 - Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:
 - Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise Xanthomonas campestris pv. orvzae:
- Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise Pseudomonas syringae pv. lachrymans; Erwinia-Arten, wie beispielsweise Erwinia amylovora;
 - Erysiphe-Arten, wie beispielsweise Erysiphe graminis;
 - Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise Sphaerotheca fuliginea;
 - Podosphaera-Arten, wie beispielsweise Podosphaera leucotricha:
- Venturia-Arten, wie beispielsweise Venturia inaequalis;
 - Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise Pyrenophora teres oder P. graminea
 - (Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);
 - Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise Cochliobolus sativus
 - (Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);
- 30 Uromyces-Arten, wie beispielsweise Uromyces appendiculatus;Puccinia-Arten, wie beispielsweise Puccinia recondita;

PCT/EP03/01322

Tilletia-Arten, wie beispielsweise Tilletia caries;

Ustilago-Arten, wie beispielsweise Ustilago nuda oder Ustilago avenae;

Pellicularia-Arten, wie beispielsweise Pellicularia sasakii;

Pyricularia-Arten, wie beispielsweise Pyricularia oryzae;

5 Fusarium-Arten, wie beispielsweise Fusarium culmorum;

Septoria-Arten, wie beispielsweise Septoria nodorum;

Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise Leptosphaeria nodorum;

Cercospora-Arten, wie beispielsweise Cercospora canescens;

Alternaria-Arten, wie beispielsweise Alternaria brassicae;

Pseudocercosporella-Arten, wie beispielsweise Pseudocercosporella herpotrichoides.

Bevorzugt lassen sich erfindungsgemäß folgende Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen durch Verwendung der Verbindungen der Formel (I) bekämpfen: Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise Pseudomonas syringae pv. lachrymans;

15 Erysiphe-Arten, wie beispielsweise Erysiphe graminis;

Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise Sphaerotheca fuliginea;

Podosphaera-Arten, wie beispielsweise Podosphaera leucotricha;

Venturia-Arten, wie beispielsweise Venturia inaequalis;

Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise Pyrenophora teres oder P. graminea

20 (Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);

Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise Cochliobolus sativus

(Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);

Uromyces-Arten, wie beispielsweise Uromyces appendiculatus;

Puccinia-Arten, wie beispielsweise Puccinia recondita;

25 Tilletia-Arten, wie beispielsweise Tilletia caries;

Ustilago-Arten, wie beispielsweise Ustilago nuda oder Ustilago avenae;

Pellicularia-Arten, wie beispielsweise Pellicularia sasakii;

Pyricularia-Arten, wie beispielsweise Pyricularia oryzae;

Septoria-Arten, wie beispielsweise Septoria nodorum;

30 Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise Leptosphaeria nodorum;

Cercospora-Arten, wie beispielsweise Cercospora canescens;

Alternaria-Arten, wie beispielsweise Alternaria brassicae;

Pseudocercosporella-Arten, wie beispielsweise Pseudocercosporella herpotrichoides.

Besonders bevorzugt lassen sich erfindungsgemäß folgende Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen durch Verwendung der Verbindungen der Formel (I) bekämpfen:

Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise Sphaerotheca fuliginea;

Podosphaera-Arten, wie beispielsweise Podosphaera leucotricha;

10 Venturia-Arten, wie beispielsweise Venturia inaequalis;

Uromyces-Arten, wie beispielsweise Uromyces appendiculatus;

Puccinia-Arten, wie beispielsweise Puccinia recondita;

Pellicularia-Arten, wie beispielsweise Pellicularia sasakii;

Cercospora-Arten, wie beispielsweise Cercospora canescens;

15 Alternaria-Arten, wie beispielsweise Alternaria brassicae.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Biphenylbenzamid-Derivate der Formel (I) sind teilweise bekannt (vgl. EP-A 0 545 099).

Neu sind die Biphenylbenzamid-Derivate der Formel (Ia) (Gruppe 1)

$$\mathbb{R}^{1}$$
 \mathbb{R}^{2} \mathbb{R}^{3} \mathbb{R}^{3} \mathbb{R}^{3}

in welcher

- R¹ für Methyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod steht,
- R² für Wasserstoff oder Fluor steht,
- 25 R³ für Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, oder für C₁-C₆-Halogen-

-7-

- alkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Halogenalkylthio oder C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 13 Halogenatomen steht,
- n für 2, 3, 4 oder 5 steht, wobei die Reste R³ gleich oder verschieden sein können.

5

Bevorzugt sind Biphenylbenzamid-Derivate der Formel (Ia), in welcher

- R¹ für Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod steht,
- R² für Wasserstoff oder Fluor steht,
- 10 R³ für Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₂-C₄-Alkenyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, oder für C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 9 Halogenatomen steht,
 - n für 2, 3 steht, wobei die Reste R³ gleich oder verschieden sein können.

15

Besonders bevorzugt sind Biphenylbenzamid-Derivate der Formel (Ia), in welcher

- R¹ für Trifluormethyl oder Iod steht,
- R² für Wasserstoff steht,
- 20 R³ für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, n-, i-Propyl, n-, i-, s-, t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, oder für C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen steht,
 - n für 2 steht, wobei die Reste R³ gleich oder verschieden sein können.

25

30

Ganz besonders bevorzugt sind Biphenylbenzamid-Derivate der Formel (Ia), in welcher

- R¹ für Trifluormethyl oder Iod steht,
- R² für Wasserstoff steht,
- R³ für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Methylthio, Trifluormethyl,
 Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio steht,
- n für 2 steht, wobei die Reste R³ gleich oder verschieden sein können.

Neu sind ebenfalls Biphenylbenzamid-Derivate der Formel (Ib) (Gruppe 2)

$$R^{1}$$
 R^{20} R^{3} R^{3} R^{3}

in welcher

R¹ für Methyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod steht,

5 R²⁰ für Fluor steht,

R³ für Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, oder für C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Halogenalkylthio oder C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 13 Halogenatomen steht,

m für 1, 2, 3, 4 oder 5 steht, wobei die Reste R³ gleich oder verschieden sein können, wenn m für 2, 3, 4 oder 5 steht.

Bevorzugt sind Biphenylbenzamid-Derivate der Formel (Ib), in welcher

15 R¹ für Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod steht,

R²⁰ für Fluor steht,

R³ für Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₂-C₄-Alkenyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, oder für C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 9

Halogenatomen steht,

m für 1, 2, 3 steht, wobei die Reste R³ gleich oder verschieden sein können, wenn m für 2 oder 3 steht.

Besonders bevorzugt sind Biphenylbenzamid-Derivate der Formel (Ib), in welcher

R¹ für Trifluormethyl oder Iod steht,

R²⁰ für Fluor steht,

25

R³ für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, n-, i-Propyl, n-, i-, s-, t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, oder für C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen steht,

5 m für 1, 2 steht, wobei die Reste R³ gleich oder verschieden sein können, wenn m für 2 steht.

Ganz besonders bevorzugt sind Biphenylbenzamid-Derivate der Formel (Ib), in welcher

10

R¹ für Trifluormethyl oder Iod steht,

R²⁰ für Fluor steht,

R³ für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio steht,

15 m für 1, 2 steht, wobei die Reste R³ gleich oder verschieden sein können, wenn m für 2 steht.

Neu sind ebenfalls Biphenylbenzamid-Derivate der Formeln (Ic) (Gruppe 3), (Id) (Gruppe 4) und (Ie) (Gruppe 5)

20

$$\mathbb{R}^1$$
 \mathbb{R}^2 \mathbb{R}^3 (Ie)

in welchen jeweils

5

20

- R1 für Methyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod steht,
- R² für Wasserstoff oder Fluor steht.
- R³¹, R³² und R³³ unabhängig voneinander für Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, oder für C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Halogenalkylthio oder C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 13 Halogenatomen stehen,

mit der Maßgabe, dass R³¹ und R³³ jeweils nicht für Fluor stehen, wenn R¹ für Trifluormethyl und R² für Wasserstoff stehen.

<u>Bevorzugt</u> sind Biphenylbenzamid-Derivate der Formeln (Ic), (Id) und (Ie), in welchen jeweils

- 15 R¹ für Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod steht,
 - R² für Wasserstoff oder Fluor steht,
 - R³¹, R³² und R³³ unabhängig voneinander für Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₂-C₄-Alkenyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, oder für C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 9 Halogenatomen stehen,

mit der Maßgabe, dass R^{31} und R^{33} jeweils nicht für Fluor stehen, wenn R^1 für Trifluormethyl und R^2 für Wasserstoff stehen.

- 25 <u>Besonders bevorzugt</u> sind Biphenylbenzamid-Derivate der Formeln (Ic), (Id) und (Ie), in welchen jeweils
 - R¹ für Trifluormethyl oder Iod steht,
 - R² für Wasserstoff steht,
- R³¹, R³² und R³³ unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, n-, i-Propyl, n-, i-, s-, t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, oder

5

20

25

für C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen stehen,

mit der Maßgabe, dass R³¹ und R³³ jeweils nicht für Fluor stehen, wenn R¹ für Trifluormethyl und R² für Wasserstoff stehen.

Ganz besonders bevorzugt sind Biphenylbenzamid-Derivate der Formeln (Ic), (Id) und (Ie), in welchen jeweils

- 10 R¹ für Trifluormethyl oder Iod steht,
 - R² für Wasserstoff steht,
 - R³¹, R³² und R³³ unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio stehen,
- mit der Maßgabe, dass R³¹ und R³³ jeweils nicht für Fluor stehen, wenn R¹ für Trifluormethyl und R² für Wasserstoff stehen.

Weiterhin wurde gefunden, dass die neuen Biphenylbenzamid-Derivate der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (Id) und (Ie) sehr gute mikrobizide Eigenschaften besitzen und zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz verwendbar sind.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen bzw. Erläuterungen können auch untereinander, also zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend. Außerdem können auch einzelne Definitionen entfallen.

Gesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

Durch Halogen substituierte Reste, z.B. Halogenalkyl, sind einfach oder mehrfach bis zur maximal möglichen Substituentenzahl halogeniert. Bei mehrfacher Halogenierung können die Halogenatome gleich oder verschieden sein. Halogen steht dabei für Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere für Fluor, Chlor oder Brom.

5

Biphenylbenzamid-Derivate der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (Id) und (Ie) sind jeweils Untergruppen der erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen der Formel (I). Diese Verbindungen lassen sich auf grundsätzlich gleiche Weise herstellen. Daher wird im folgenden exemplarisch die Herstellung der Verbindungen der Formel (I) beschrieben.

10 Verbindungen der Formel (I) lassen sich herstellen, indem man

A) Benzoylhalogenide der Formel (II)

$$\mathbb{R}^1$$
 \mathbb{R}^1 \mathbb{R}^1

in welcher

15

R¹ die oben angegebenen Bedeutungen hat,

X1 für Halogen steht,

mit Anilinderivaten der Formel (III)

$$H_2N$$
 R^2
 R^3
 m

20

in welcher

R², R³ und m die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder

B) Halogenbenzamide der Formel (IV)

$$\begin{array}{c|c}
R^1 & O & \\
N & X^2
\end{array}$$
(IV)

in welcher

R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5 X² für Brom oder Iod steht,

mit Boronsäurederivaten der Formel (V)

$$G^{1}$$
 G^{2}
 R^{3}_{m}
 (V)

in welcher

10 R³ und m die oben angegebenen Bedeutungen haben,

 G^1 und G^2 jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen stehen,

in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder

C) Benzamid-Boronsäure-Derivate der Formel (VI)

$$\begin{array}{c|c}
R^1 & O \\
N & R^2 \\
O & G^3 & G^4
\end{array}$$
(VI)

in welcher

15

 \mathbb{R}^1 und \mathbb{R}^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

 G^3 und G^4 jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen stehen,

mit Halogenbenzolderivaten der Formel (VII)

$$R^3_{m}$$
 (VII)

5

in welcher

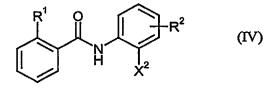
R³ und m die oben angegebenen Bedeutungen haben und

X³ für Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonyloxy steht,

10

in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder

D) Halogenbenzamide der Formel (IV)



15

in welcher

R1 und R2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

X² für Brom oder Iod steht,

20

in einer ersten Stufe mit einem Diboran-Derivat der Formel (VIII)

in welcher

G⁵ und G⁶ jeweils für Alkyl oder gemeinsam für Alkandiyl stehen,

in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt und ohne Aufarbeitung in einer zweiten Stufe mit Halogenbenzolderivaten der Formel (VII)

$$R_{m}^{3}$$
 (VII)

in welcher

5

10

R³ und m die oben angegebenen Bedeutungen haben und

X³ für Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonyloxy steht,

in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

Verwendet man beispielsweise 2-(Trifluormethyl)benzoylchlorid und 4'-Chlor-1,1'biphenyl-2-amin als Ausgangsstoffe sowie ein Base, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens A) durch folgende Reaktionsgleichung veranschaulicht
werden:

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens A) als Ausgangsstoffe benötigten Benzoylhalogenide sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) steht R¹ bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der

5

10

20

25

ì

erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt usw. für diesen Rest angegeben wurden. X¹ steht bevorzugt für Chlor.

Die Benzoylhalogenide der Formel (II) sind bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (vergleiche z.B. EP-A 0 276 177).

Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens A) als Ausgangsstoffe benötigten Anilinderivate sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel (III) stehen R², R³ und m bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt usw. für diese Reste angegeben wurden.

Die Anilinderivate der Formel (III) sind bekannt und/oder lassen sich nach bekannten

Methoden herstellen (vgl. z.B. Bull. Korean Chem. Soc. <u>2000</u>, <u>21</u>, 165-166; Chem.

Pharm. Bull. <u>1992</u>, <u>40</u>, 240-4; JP 9132567).

Verwendet man beispielsweise N-(2-Iodphenyl)-2-(trifluormethyl)benzamid und 4-Chlorphenylboronsäure als Ausgangsstoffe sowie einen Katalystor und eine Base, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens B) kann durch folgende Reaktionsgleichung veranschaulicht werden:

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens B) als Ausgangsstoffe benötigten Halogenbenzamide sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel (IV) stehen R¹ und R² bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Be-

schreibung der erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt usw. für diese Reste angegeben wurden. X^2 steht bevorzugt für Brom oder Iod.

- Die Halogenbenzamide der Formel (IV) sind noch nicht bekannt. Sie sind neue chemische Verbindungen und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. Sie werden erhalten, indem man
 - E) Benzoylhalogenide der Formel (II)

$$\mathbb{R}^1$$
 \mathbb{Q} \mathbb{R}^1 \mathbb{R}^1

10

in welcher

R¹ die oben angegebenen Bedeutungen hat,

X¹ für Halogen steht,

15

mit 2-Bromanilin oder 2-Iodanilin umsetzt.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens E) als Ausgangsstoffe benötigten Benzoylhalogenide der Formel (II) sind bereits weiter oben im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren A) beschrieben worden.

20

Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens E) als Ausgangsstoffe benötigten Stoffe 2-Bromanilin oder 2-Iodanilin sind bekannte Synthesechemikalien.

25

Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens B) als Ausgangsstoffe benötigten Boronsäurederivate sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel (V) stehen R³ und m bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen der Formel

(I) als bevorzugt, besonders bevorzugt usw. für diese Reste angegeben wurden. G^1 und G^2 stehen bevorzugt jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen.

Boronsäurederivate der Formel (V) sind bekannte Synthesechemikalien. Sie können auch unmittelbar vor der Reaktion direkt aus Halogenbenzolderivaten und Boronsäureestern hergestellt und ohne Aufarbeitung weiter umgesetzt werden.

Verwendet man beispielsweise N-[2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-phenyl]-2-(trifluormethyl)benzamid und 4-Chlorphenyl-trifluormethansulfonsäure als Ausgangsstoffe sowie einen Katalysator und eine Base, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens C) kann durch folgende Reaktionsgleichung veranschaulicht werden:

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens C) als Ausgangsstoffe benötigten Benzamid-Boronsäure-Derivate sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel (VI) stehen R¹ und R² bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt usw. für diese Reste angegeben wurden. G³ und G⁴ stehen bevorzugt jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen.

15

20

10

Die Benzamid-Boronsäure-Derivate der Formel (VI) sind noch nicht bekannt. Sie sind neue chemische Verbindungen und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

- 5 Sie werden erhalten, indem man
 - F) Benzoylhalogenide der Formel (II)

in welcher

10 R¹ die oben angegebenen Bedeutungen hat,

X¹ für Halogen steht,

mit Anilinboronsäurederivaten der Formel (IX)

$$H_2N$$
 G^3
 G^4
(IX)

15 in welcher

G³ und G⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

20

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens F) als Ausgangsstoffe benötigten Benzoylhalogenide der Formel (II) sind bereits weiter oben im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren A) beschrieben worden.

•

WO 03/069995

- 20 -

PCT/EP03/01322

Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens F) als Ausgangsstoffe benötigten Anilinboronsäurederivate sind durch die Formel (IX) allgemein definiert. In dieser Formel (IX) stehen G³ und G⁴ bevorzugt jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen.

5

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens F) als Ausgangsstoffe benötigten Anilinboronsäurederivate der Formel (IX) sind bekannte Synthesechemikalien.

10

Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens C) als Ausgangsstoffe benötigten Halogenbenzolderivate sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel (VII) stehen R³ und m bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt usw. für diese Reste angegeben wurden. X³ steht bevorzugt für Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonyloxy.

20

15

Verwendet man beispielsweise N-(2-Bromphenyl)-2-(trifluormethyl)-benzamid und 4,4,4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborolan in der ersten Stufe und weiterhin 4-Brom-1-chlor-2-methylbenzol in der zweiten Stufe als Ausgangsstoffe, sowie in jeder Stufe einen Katalysator und eine Base, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens D) durch folgende Reaktionsgleichung veranschaulicht werden:

- 21 -

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens D) als Ausgangsstoffe benötigten Halogenbenzamide der Formel (IV) sind bereits weiter oben im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren B) beschrieben worden.

5

10

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens D) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Diboran-Derivate sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In dieser Formel (VIII) stehen G⁵ und G⁶ bevorzugt jeweils für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder gemeinsam für Tetramethylethylen.

Die Diboran-Derivate der Formel (VIII) sind allgemein bekannte Synthesechemikalien.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens D) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Halogenbenzolderivaten der Formel (VII) sind bereits weiter oben im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren C) beschrieben worden.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrens A), E) und F) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol oder Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid.

5

10

15

20

25

30

Die erfindungsgemäßen Verfahren A), E) und F) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Caesiumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren A), E) und F) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 110°C.

- 23 **-**

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens A) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Benzoylhalogenides der Formel (II) im allgemeinen 0,2 bis 5 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2 Mol an Anilinderivat der Formel (III) ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

5

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens E) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (III) setzt man pro Mol des Benzoylhalogenides der Formel (II) im allgemeinen 0,2 bis 5 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2 Mol an 2-Bromanilin oder 2-Iodanilin ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

10

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens F) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (VI) setzt man pro Mol des Benzoylhalogenides der Formel (II) im allgemeinen 0,2 bis 5 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2 Mol an Anilinboronsäurederivat der Formel (IX) ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

15

20

25

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren B), C) und D) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-tbutylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, i-, sek- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrens B), C) und D) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 110°C.

5

10

15

Die erfindungsgemäßen Verfahren B), C) und D) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, fluoride, phosphate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Lithiumdiisopropylamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Natriumphosphat, Kaliumphosphat, Kaliumfluorid, Cäsiumfluorid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Cäsiumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylamilin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

20

Die erfindungsgemäßen Verfahren B), C) und D) werden in Gegenwart eines Katalysators, wie beispielsweise eines Palladiumsalzes oder -komplexes, durchgeführt. Hierzu kommen vorzugsweise Palladiumchlorid, Palladiumacetat, Tetrakis-(triphenylphosphin)-Palladium, Bis-(triphenylphosphin)-Palladiumdichlorid oder (1,1'-Bis-(diphenylphosphino)ferrocenpalladium(II)chlorid) infrage.

25

30

Es kann auch ein Palladiumkomplex in der Reaktionsmischung erzeugt werden, wenn man ein Palladiumsalz und ein Komplexligand, wie z.B. Triethylphosphan, Tri-tert-butylphosphan, Tricyclohexylphosphan, 2-(Dicyclohexylphosphan)-biphenyl, 2-(Dicyclohexylphosphan)-2'-(N,N-dimethylamino)-biphenyl, Triphenylphosphan, Tris-(o-tolyl)-phosphan, Natrium-3-(Diphenylphosphino)benzolsulfonat, Tris-2-(methoxyphenyl)-phosphan, 2,2'-Bis-(diphenylphosphan)

- 25 -

phosphan)-1,1'-binaphthyl, 1,4-Bis-(diphenylphosphan)-butan, 1,2-Bis-(diphenylphosphan)-ethan, 1,4-Bis-(dicyclohexylphosphan)-butan, 1,2-Bis-(dicyclohexylphosphan)-ethan, 2-(Dicyclohexylphosphan)-2'-(N,N-dimethylamino)-biphenyl, Bis(diphenylphosphino)ferrocen oder Tris-(2,4-tert-butylphenyl)-phosphit getrennt zur Reaktion zugibt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens B) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Halogenbenzamids der Formel (IV) im allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 2 bis 8 Mol an Boronsäurederivat der Formel (V) ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens C) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Benzamid-Boronsäure-Derivates der Formel (VI) im allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 2 bis 8 Mol an Halogenbenzolderivat der Formel (VII) ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens D) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Halogenbenzamid der Formel (IV) im allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 1 bis 5 Mol an Diboran-Derivat der Formel (VIII) und 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 1 bis 5 Mol an Halogenbenzolderivat der Formel (VIII) ein.

Die erfindungsgemäßen Verfahren A), B), C), D), E) und F) werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck - im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar - zu arbeiten. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (Id) und (Ie) weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

25

5

10

15

20

Fungizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.

- Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.
 - Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen
- Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:
 - Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise Xanthomonas campestris pv. oryzae;
 - Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise Pseudomonas syringae pv. lachrymans;
 - Erwinia-Arten, wie beispielsweise Erwinia amylovora;
 - Pythium-Arten, wie beispielsweise Pythium ultimum;
- 15 Phytophthora-Arten, wie beispielsweise Phytophthora infestans;
 - Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise Pseudoperonospora humuli oder
 - Pseudoperonospora cubensis;
 - Plasmopara-Arten, wie beispielsweise Plasmopara viticola;
 - Bremia-Arten, wie beispielsweise Bremia lactucae;
- 20 Peronospora-Arten, wie beispielsweise Peronospora pisi oder P. brassicae;
 - Erysiphe-Arten, wie beispielsweise Erysiphe graminis;
 - Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise Sphaerotheca fuliginea;
 - Podosphaera-Arten, wie beispielsweise Podosphaera leucotricha;
 - Venturia-Arten, wie beispielsweise Venturia inaequalis;
- 25 Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise Pyrenophora teres oder P. graminea
 - (Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);
 - Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise Cochliobolus sativus
 - (Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);
 - Uromyces-Arten, wie beispielsweise Uromyces appendiculatus;
- 30 Puccinia-Arten, wie beispielsweise Puccinia recondita;
 - Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise Sclerotinia sclerotiorum;

15

PCT/EP03/01322

- 27 -

Tilletia-Arten, wie beispielsweise Tilletia caries;

Ustilago-Arten, wie beispielsweise Ustilago nuda oder Ustilago avenae;

Pellicularia-Arten, wie beispielsweise Pellicularia sasakii;

Pyricularia-Arten, wie beispielsweise Pyricularia oryzae;

5 Fusarium-Arten, wie beispielsweise Fusarium culmorum;

Botrytis-Arten, wie beispielsweise Botrytis cinerea;

Uncinula-Arten, wie beispielsweise Uncinula necator;

Septoria-Arten, wie beispielsweise Septoria nodorum;

Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise Leptosphaeria nodorum;

10 Cercospora-Arten, wie beispielsweise Cercospora canescens;

Alternaria-Arten, wie beispielsweise Alternaria brassicae;

Pseudocercosporella-Arten, wie beispielsweise Pseudocercosporella herpotrichoides.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (Id) und (Ie) weisen auch eine starke stärkende Wirkung in Pflanzen auf. Sie eignen sich daher zur Mobilisierung pflanzeneigener Abwehrkräfte gegen Befall durch unerwünschte Mikroorganismen.

Unter pflanzenstärkenden (resistenzinduzierenden) Stoffen sind im vorliegenden Zusammenhang solche Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, das Abwehrsystem
von Pflanzen so zu stimulieren, dass die behandelten Pflanzen bei nachfolgender
Inokulation mit unerwünschten Mikroorganismen weitgehende Resistenz gegen diese
Mikroorganismen entfalten.

Unter unerwünschten Mikroorganismen sind im vorliegenden Fall phytopathogene Pilze, Bakterien und Viren zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Stoffe können also eingesetzt werden, um Pflanzen innerhalb eines gewissen Zeitraumes nach der Behandlung gegen den Befall durch die genannten Schaderreger zu schützen. Der Zeitraum, innerhalb dessen Schutz herbeigeführt wird, erstreckt sich im allgemeinen von 1 bis 10 Tage, vorzugsweise 1 bis 7 Tage nach der Behandlung der Pflanzen mit den Wirkstoffen.

10

15

20

25

- 28 -

PCT/EP03/01322

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (Id) und (Ie) eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie sind außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (Id) und (Ie) können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen und Aufwandmengen auch als Herbizide, zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, sowie zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- und Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (Id) und (Ie) erfolgt direkt oder durch Einwirkung

auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

5

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (Id) und (Ie) zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

10

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

20

25

15

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

30 Alternaria, wie Alternaria tenuis,

Aspergillus, wie Aspergillus niger,

- 30 -

Chaetomium, wie Chaetomium globosum,
Coniophora, wie Coniophora puetana,
Lentinus, wie Lentinus tigrinus,
Penicillium, wie Penicillium glaucum,
Polyporus, wie Polyporus versicolor,
Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans,
Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila,
Trichoderma, wie Trichoderma viride,
Escherichia, wie Escherichia coli,
Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,
Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

15

20

25

30

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasför-

5

10

15

20

25

30

- 31 -

PCT/EP03/01322

migen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstängel. Als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

10 Fungizide:

5

15

2-Phenylphenol; 8-Hydroxyquinoline sulfate;

Acibenzolar-S-methyl; Aldimorph; Amidoflumet; Ampropylfos; Ampropylfos-potassium; Andoprim; Anilazine; Azaconazole; Azoxystrobin;

Benalaxyl; Benodanil; Benomyl; Benthiavalicarb-isopropyl; Benzamacril; Benzamacril-isobutyl; Bilanafos; Binapacryl; Biphenyl; Bitertanol; Blasticidin-S; Bromuconazole; Bupirimate; Buthiobate; Butylamine;

Calcium polysulfide; Capsimycin; Captafol; Captan; Carbendazim; Carboxin; Carpropamid; Carvone; Chinomethionat; Chlobenthiazone; Chlorfenazole; Chloroneb; Chlorothalonil; Chlozolinate; Clozylacon; Cyazofamid; Cyflufenamid; Cymoxanil;

20 Cyproconazole; Cyprodinil; Cyprofuram;

Dagger G; Debacarb; Dichlofluanid; Dichlone; Dichlorophen; Diclocymet; Diclomezine; Dicloran; Diethofencarb; Difenoconazole; Diflumetorim; Dimethirimol; Dimethomorph; Dimoxystrobin; Diniconazole; Diniconazole-M; Dinocap; Diphenylamine; Dipyrithione; Ditalimfos; Dithianon; Dodine; Drazoxolon;

25 Edifenphos; Epoxiconazole; Ethaboxam; Ethirimol; Etridiazole;

Famoxadone; Fenamidone; Fenapanil; Fenarimol; Fenbuconazole; Fenfuram; Fenhexamid; Fenitropan; Fenoxanil; Fenpiclonil; Fenpropidin; Fenpropimorph; Ferbam; Fluazinam; Flubenzimine; Fludioxonil; Flumetover; Flumorph; Fluoromide; Fluoxastrobin; Fluquinconazole; Flurprimidol; Flusilazole; Flusulfamide; Flutolanil; Flutriafol; Folpet; Fosetyl-Al; Fosetyl-sodium; Fuberidazole; Furalaxyl; Furametpyr;

afol; Folpet; Fosetyl-Al; Fosetyl-sodium; Fuberidazole; Furalaxyl; Furametpyr Furcarbanil; Furmecyclox;

Guazatine; Hexachlorobenzene; Hexaconazole; Hymexazol;

Imazalil; Imibenconazole; Iminoctadine triacetate; Iminoctadine tris(albesil; Iodocarb; Ipconazole; Iprobenfos; Iprodione; Iprovalicarb; Irumamycin; Isoprothiolane; Isovaledione;

5 Kasugamycin; Kresoxim-methyl;

Mancozeb; Maneb; Meferimzone; Mepanipyrim; Mepronil; Metalaxyl; Metalaxyl-M; Metconazole; Methasulfocarb; Methfuroxam; Metiram; Metominostrobin; Metsulfovax; Mildiomycin; Myclobutanil; Myclozolin;

Natamycin; Nicobifen; Nitrothal-isopropyl; Noviflumuron; Nuarimol;

Ofurace; Orysastrobin; Oxadixyl; Oxolinic acid; Oxpoconazole; Oxycarboxin; Oxyfenthiin;

Paclobutrazol; Pefurazoate; Penconazole; Pencycuron; Phosdiphen; Phthalide; Picoxystrobin; Piperalin; Polyoxins; Polyoxorim; Probenazole; Prochloraz; Procymidone; Propamocarb; Propanosine-sodium; Propiconazole; Propineb; Proquinazid;

Prothioconazole; Pyraclostrobin; Pyrazophos; Pyrifenox; Pyrimethanil; Pyroquilon; Pyroxyfur; Pyrrolnitrine;

Quinconazole; Quinoxyfen; Quintozene; Simeconazole; Spiroxamine; Sulfur;

Tebuconazole; Tecloftalam; Tecnazene; Tetcyclacis; Tetraconazole; Thiabendazole; Thicyofen; Thifluzamide; Thiophanate-methyl; Thiram; Tioxymid; Tolclofos-methyl;

Tolylfluanid; Triadimefon; Triadimenol; Triazbutil; Triazoxide; Tricyclamide; Tricyclazole; Tridemorph; Trifloxystrobin; Triflumizole; Triforine; Triticonazole; Uniconazole; Validamycin A; Vinclozolin; Zineb; Ziram; Zoxamide;

(2S)-N-[2-[4-[[3-(4-chlorophenyl)-2-propynyl]oxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]ethyl]-3-methoxyphenyl[ethyl]-3-methoxyphenyl[ethyl]-3-methoxyp

methyl- 2-[(methylsulfonyl)amino]-butanamide; 1-(1-naphthalenyl)-1H-pyrrole-2,5-

dione; 2,3,5,6-tetrachloro-4-(methylsulfonyl)-pyridine; 2-amino-4-methyl-N-phenyl-5-thiazolecarboxamide; 2-chloro-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxam ide; 3,4,5-trichloro-2,6-pyridinedicarbonitrile; Actinovate; cis-1-(4-chlorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazole-1-yl)-cycloheptanol; methyl 1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazole-5-carboxylate; monopotassium carbonate; N-

30 (6-methoxy-3-pyridinyl)-cyclopropanecarboxamide; N-butyl-8-(1,1-dimethylethyl)-1-oxaspiro[4.5]decan-3-amine; Sodium tetrathiocarbonate;

sowie Kupfersalze und -zubereitungen, wie Bordeaux mixture; Copper hydroxide; Copper naphthenate; Copper oxychloride; Copper sulfate; Cufraneb; Cuprous oxide; Mancopper; Oxine-copper.

5 Bakterizide:

15

20

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

10 Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, ABG-9008, Acephate, Acequinocyl, Acetamiprid, Acetoprole, Acrinathrin, AKD-1022, AKD-3059, AKD-3088, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allethrin, Allethrin 1R-isomers, Alpha-Cypermethrin (Alphamethrin), Amidoflumet, Aminocarb, Amitraz, Avermectin, AZ-60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos-methyl, Azinphos-ethyl, Azocyclotin.

- Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Bacillus thuringiensis strain EG-2348, Bacillus thuringiensis strain GC-91, Bacillus thuringiensis strain NCTC-11821, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Beta-Cyfluthrin, Beta-Cypermethrin, Bifenazate, Bifenthrin, Binapacryl, Bioallethrin, Bioallethrin-S-cyclopentyl-isomer, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Bistrifluron, BPMC, Brofenprox, Bromophos-ethyl, Bromopropylate, Bromfenvinfos (-methyl), BTG-504, BTG-505, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butoxy-carboxim, Butylpyridaben,
- Cadusafos, Camphechlor, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA-50439, Chinomethionat, Chlordane, Chlordimeform, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Chlorproxyfen, Chlorpyrifos-methyl, Chlorpyrifos (-ethyl), Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidin, Clothiazoben, Codlemone, Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cydia

pomonella, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyphenothrin (1R-trans-isomer), Cyromazine,

DDT, Deltamethrin, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methylsulphon, Diafenthiuron, Dialifos, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicofol, Dicrotophos, Dicyclanil,

- Diflubenzuron, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dinobuton, Dinocap, Dinotefuran, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn, DOWCO-439,
 - Eflusilanate, Emamectin, Emamectin-benzoate, Empenthrin (1R-isomer), Endosulfan, Entomopthora spp., EPN, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethiprole, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos,
- Famphur, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fensulfothion, Fenthion, Fentrifanil, Fenvalerate, Fipronil, Flonicamid, Fluacrypyrim, Fluazuron, Flubenzimine, Flubrocythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenerim, Flufenoxuron, Flufenprox, Flumethrin, Flupyrazo-
- fos, Flutenzin (Flufenzine), Fluvalinate, Fonofos, Formetanate, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox (Fluproxyfen), Furathiocarb,
 - Gamma-HCH, Gossyplure, Grandlure, Granuloseviren,
 - Halfenprox, Halofenozide, HCH, HCN-801, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydramethylnone, Hydroprene,
- 20 IKA-2002, Imidacloprid, Imiprothrin, Indoxacarb, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin,
 - Japonilure, Kadethrin, Kernpolyederviren, Kinoprene,
 - Lambda-Cyhalothrin, Lindane, Lufenuron,
 - Malathion, Mecarbam, Mesulfenfos, Metaldehyd, Metam-sodium, Methacrifos,
- Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoprene, Methoxychlor, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, MKI-245, MON-45700, Monocrotophos, Moxidectin, MTI-800,
 - Naled, NC-104, NC-170, NC-184, NC-194, NC-196, Niclosamide, Nicotine, Niten-
- pyram, Nithiazine, NNI-0001, NNI-0101, NNI-0250, NNI-9768, Novaluron, Novi-flumuron.

OK-5101, OK-5201, OK-9601, OK-9602, OK-9701, OK-9802, Omethoate, Oxamyl, Oxydemeton-methyl,

Paecilomyces fumosoroseus, Parathion-methyl, Parathion (-ethyl), Permethrin (cis-, trans-), Petroleum, PH-6045, Phenothrin (1R-trans isomer), Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Piperonyl butoxide, Pirimicarb, Pirimiphos-methyl, Pirimiphos-ethyl, Prallethrin, Profenofos, Promecarb, Propaphos, Propargite, Propetamphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoate, Protrifenbute, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridalyl, Pyridaphenthion, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,

- Quinalphos, Resmethrin, RH-5849, Ribavirin, RU-12457, RU-15525,
 S-421, S-1833, Salithion, Sebufos, SI-0009, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen,
 Spiromesifen, Sulfluramid, Sulfotep, Sulprofos, SZI-121,
 Tau-Fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimfos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon,
 Tetramethrin, Tetramethrin (1R-isomer), Tetrasul, Theta-Cypermethrin, Thiacloprid,
- Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thiometon, Thiosultap-sodium, Thuringiensin, Tolfenpyrad, Tralocythrin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,
- Vamidothion, Vaniliprole, Verbutin, Verticillium lecanii,
 WL-108477, WL-40027, YI-5201, YI-5301, YI-5302, XMC, Xylylcarb,
 ZA-3274, Zeta-Cypermethrin, Zolaprofos, ZXI-8901,
 die Verbindung 3-Methyl-phenyl-propylcarbamat (Tsumacide Z),
 die Verbindung 3-(5-Chlor-3-pyridinyl)-8-(2,2,2-trifluorethyl)-8-azabicyclo[3.2.1]octan-3-carbonitril (CAS-Reg.-Nr. 185982-80-3) und das entsprechende 3-endoIsomere (CAS-Reg.-Nr. 185984-60-5) (vgl. WO-96/37494, WO-98/25923),

sowie Präparate, welche insektizid wirksame Pflanzenextrakte, Nematoden, Pilze oder Viren enthalten.

Düngemitteln und Wachstumsregulatoren, Safener bzw. Semiochemicals ist möglich.

Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) auch sehr gute antimykotische Wirkungen auf. Sie besitzen ein sehr breites antimykotisches Wirkungsspektrum, insbesondere gegen Dermatophyten und Sprosspilze, Schimmel und diphasische Pilze (z.B. gegen Candida-Spezies wie Candida albicans, Candida glabrata) sowie Epidermophyton floccosum, Aspergillus-Spezies wie Aspergillus niger und Aspergillus fumigatus, Trichophyton-Spezies wie Trichophyton mentagrophytes, Microsporon-Spezies wie Microsporon canis und audouinii. Die Aufzählung dieser Pilze stellt keinesfalls eine Beschränkung des erfassbaren mykotischen Spektrums dar, sondern hat nur erläuternden Charakter.

5

10

15

20

25

30

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1.000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5.000 g/ha.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetic Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

10

15

5

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften ("Traits"), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Rassen, Bio- und Genotypen sein.

20

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

30

25

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gen-

10

15

20

25

30

technologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus Bacillus Thuringiensis (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B.

Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucoton® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formeln (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id) und (Ie) bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffinischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

20

5

10

15

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Stoffe geht aus den folgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

5 Verfahren A):

0,288 g (1,3 mmol) 3'-Chlor-4'-fluor-1,1'-biphenyl-2-amin werden in 3 ml Tetrahydrofuran gelöst, mit 0,36 ml (2,6 mmol) Triethylamin und 0,25 g (1,56 mmol) 2-Trifluormethylbenzoesäurechlorid (gelöst in 3 ml Tetrahydrofuran) versetzt. Die Reaktionslösung wird für 16 h bei 60°C gerührt. Zur Aufarbeitung wird aufkonzentriert und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Cyclohexan/Essigsäureethylester 2:1) gereinigt.

Man erhält 0,491 g (96 % der Theorie) N-(3'-Chlor-4'-fluor-1,1'-biphenyl-2-yl)-2-(tri-fluormethyl)benzamid (Verbindung 35, vgl. Tabelle 1) mit dem logP (pH2,3) = 3,81.

Beispiel 2

10

15

Verfahren D)

20 226 mg (1,1 mmol) 2-Chlor-5-bromtoluol werden mit 245 mg (2,5 mmol) Kaliumacetat und 279 mg (1,1 mmol) Pinacoldiboronester in 8 ml Dimethylformamid

15

(möglichst sauerstofffrei) gelöst und mit einer katalytischen Menge (0,1 eq.) PdCl₂(dppf) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei 80-90°C gerührt und nach Abkühlen mit 5 eq. 2 M Natriumcarbonat-Lösung, 344 mg (1,0 mmol) des N-(2-Bromphenyl)-2-(trifluormethyl)benzamid (gelöst in 4 ml Dimethylformamid) und weiteren 0,1 eq. Katalysator versetzt. Die Reaktionslösung wird für 16 h bei 80-90°C gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit 2 ml Wasser und 8 ml Essigsäureethylester versetzt. Die organische Phase wird eingeengt und mittels Säulenchromatographie (Cyclohexan/Essigsäureethylester 1:1) gereinigt.

Man erhält 151 mg (39 % der Theorie) N-(4'-Chlor-3'-methyl-1,1'-biphenyl-2-yl)-2-(trifluormethyl)benzamid (Verbindung 42, vgl. Tabelle 1) mit dem logP (pH2,3) = 4,18.

Analog den Beispielen 1 und 2 sowie entsprechend den allgemeinen Beschreibungen der erfindungsgemäßen Verfahren A) bis D) können die in der folgenden Tabelle 1 genannten Verbindungen der Formel (I) erhalten werden. In der letzten Spalte der Tabelle ist angegeben, zu welcher erfindungsgemäßen Gruppe neuer Verbindungen die jeweilige Substanz gehört.

20 <u>Tabelle 1</u>

$$\mathbb{R}^1$$
 \mathbb{R}^2
 \mathbb{R}^3
 \mathbb{R}^3
 \mathbb{R}^3
 \mathbb{R}^3

Nr.	R ¹	\mathbb{R}^2	m	R ³	logP (pH2,3)	Gruppe
1	CF ₃	H	1	4-C1	3,73	3
2	CF ₃	H	2	2,4-Cl ₂	4,00	1
3	CF ₃	H	2	2-CH ₃ , 4-Cl	4,14	1
4	CF ₃	Н	2	3,4-Cl ₂	4,13	1

Nr.	R ¹	R ²	m	R ³	logP (pH2,3)	Gruppe
5	CF ₃	Н	1	4-Br	4,03	3
6	CF ₃	Н	1	4-CF ₃	4,05	3
7	CF ₃	н	1	3-C1	3,86	4
8	CF ₃	Н	1	4-OCF ₃	4,20	3
9	CF ₃	Н	1	4-SCH₃	3,89	3
10	Cl	Н	1	4-Br	3,89	3
11	C1	Н	1	4-CF ₃	3,89	3
12	C1	H	1	3-C1	3,75	4
13	C1	Н	1	4-OCF ₃	4,08	3
14	Cl	Н	1	4-SCH ₃	3,75	3
15	Cl	Н	1	4-F	3,40	3
16	Br	Н	1	4-Br	3,91	3
17	Br	Н	1	4-CF ₃	3,94	3
18	Br	Н	1	3-C1	3,78	4
19	Br	Н	1	4-OCF ₃	4,08	3
20	Br	Н	1	4-SCH ₃	3,78	3
21	Br	Н	1	4-F	3,42	3
22	CH₃	Н	1	4-Br	3,86	3
23	CH ₃	Н	1	4-CF ₃	3,86	3
24	CH ₃	Н	1	3-C1	3,72	4
25	CH ₃	н	1	4-OCF ₃	4,03	3
26	CH ₃	Н	1	4-SCH ₃	3,72	3
27	I	Н	1	4-Br	4,00	3
28	I	Н	1	4-CF ₃	4,03	3
29	I	Н	1	3-C1	3,86	4
30	I	Н	1	4-OCF ₃	4,21	3
31	I	Н	1	4-SCH ₃	3,86	3
32	I	Н	1	4-F	3,55	3
33	CF ₃	Н	2	3,4-F ₂	3,55	1
34	CF ₃	Н	2	3-F, 4-Cl	3,76	1
35	CF ₃	H	2	3-C1, 4-F	3,81	1

WO 03/069995 PCT/EP03/01322

- 44 -

Nr.	\mathbb{R}^1	R ²	m	R ³	logP (pH2,3)	Gruppe
36	CF ₃	Н	2	2,4-F ₂	3,41	1
37	CF ₃	H	2	3-F, 4-OCF ₃	4,08	1
38	CF ₃	Н	2	3-CF ₃ , 4-Cl	4,18	1
39	CF ₃	Н	2	3-CF ₃ , 4-CH ₃	4,18	1
40	CF ₃	H	2	3-CF ₃ , 4-OCF ₃	4,41	1
41	CF ₃	н	2	3-CF ₃ , 4-F	3,90	1
42	CF ₃	Н	2	3-CH ₃ , 4-Cl	4,18	1
43	CF ₃	H	2	3,5-Cl ₂	4,16	1
44	I	н	2	3,4-Cl ₂	4,06	1
45	CF ₃	H	2	2-F, 4-C1	3,68	1
46	I	H	1	4-C1	3,74	3
47	CF ₃	5'-F	2	3,4-Cl ₂	4,11	1, 2
48	CF ₃	3'-F	2	3,4-Cl ₂	3,81	1, 2
49	C1	H	1	4-Cl	3,64	3
50	Br	Н	1	4-C1	3,66	3

Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (III)

Beispiel (III-1)

Unter Argonatmosphäre werden 38,8 g (223 mmol) der 3-Chlor-4-fluorphenylboronsäure, 40,6 g (186 mmol) 2-Iodanilin in 220 ml Toluol, 22 ml Ethanol und 45 ml einer 4 M Natriumhydrogencarbonat-Lösung gelöst. 4,3 g (4 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) werden zugegeben und die Reaktionslösung 2-16 h auf 80°C erhitzt. Zur Aufarbeitung werden die Phasen getrennt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und aufkonzentriert. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie (Cyclohexan/Essigsäureethylester 3:1) und/oder durch Umkristallisation.

Man erhält 19,8 g (4 8% der Theorie) an 3'-Chlor-4'-fluor-1,1'-biphenyl-2-amin mit dem logP (pH2,3) = 3,01.

Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (IV)

Beispiel (IV-1)

7,5 g (0,044 mol) 2-Bromanilin werden in 100 ml Acetonitril vorgelegt und nacheinander mit 7,8 g (0,057 mol) Kaliumcarbonat und 10,0 g (0,048 mol) 2-Trifluormethylbenzoesäurechlorid versetzt. Die Reaktionslösung wird für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Zur Aufarbeitung wird aufkonzentriert und mit Cyclohexan/Essigsäureethylester an Kieselgel chromatographiert.

10

Man erhält 9,75 g (65 % der Theorie) N-(2-Bromphenyl)-2-(trifluormethyl)benzamid mit dem logP (pH2,3) = 2,99.

- Die Bestimmung der in den voranstehenden Tabellen und Herstellungsbeispielen angegebenen logP-Werte erfolgt gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V.48 durch HPLC (High Performance Liquid Chromatography) an einer Phasenumkehrsäule (C18). Temperatur: 43°C.
- Die Bestimmung erfolgt im saurem Bereich bei pH 2.3 mit 0,1 % wässriger Phosphorsäure und Acetonitril als Eluenten; linearer Gradient von 10 % Acetonitril bis 90 % Acetonitril.
- Die Eichung erfolgt mit unverzweigten Alkan-4-onen (mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen), deren logP-Werte bekannt sind (Bestimmung der logP-Werte anhand der Retentionszeit durch lineare Interpolation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Alkanonen).

WO 03/069995 PCT/EP03/01322

- 47 -

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

5 Podosphaera-Test (Apfel) / protektiv

Lösungsmittel:

24,5 Gewichtsteile Aceton

24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid

Emulgator:

1,0 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykolether

10

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension des Apfelmehltauerregers Podosphaera leucotricha inokuliert. Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70 % aufgestellt.

20

10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

Tabelle A
Podosphaera-Test (Apfel) / protektiv

	Podosphaera-Test (Apfel) / protektiv				
Wir	kstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %		
7	CF ₃ CI	100	100		
12		100	100		
1	CF ₃	100	100		
33	CF ₃ OF	100	100		
34	CF.3 F	100	100		

Tabelle A
Podosphaera-Test (Apfel) / protektiv

	Wirkstoff Aufwandmenge an Wirkungsgrad				
Wi	rkstoff	Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %		
35	CF ₃ O CI	100	100		
4	CF ₃ O CI	100	100		
41	CF ₃ O CF ₃	100	94		
42	CF ₃ CH ₃	100	100		
2	CF ₃ P CI	100	100		

Tabelle A
Podosphaera-Test (Apfel) / protektiv

		Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
3	CF ₃ CH ₃	100	99

WO 03/069995 PCT/EP03/01322

- 51 -

Beispiel B

Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv

5 Lösungsmittel:

24,5 Gewichtsteile Aceton

24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid

Emulgator:

1,0 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und
verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von Sphaerotheca fuliginea inokuliert. Die Pflanzen werden dann bei ca. 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70 % im Gewächshaus aufgestellt.

7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wir20 kungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von
100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

Tabelle B
Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv

	Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv				
Wir	kstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %		
7	CI CI	100	100		
1	CF ₃	100	94		
33	CF ₃ OF	100	82		
34	CF. S	100	95		
35	CF.3 C	100	93		

Tabelle B
Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv

Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv				
Wir	kstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %	
4	CF ₃ Cl	100	100	
41	CF ₃ O CF ₃	100	100	
42	CF ₃ O CH ₃	100	100	
2	CF ₃ CI	100	94	
3	CF ₃ O CH ₃	100	100	

- 54 -

Beispiel C

Venturia - Test (Apfel) / protektiv

5 Lösungsmittel:

24,5 Gewichtsteile Aceton

24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid

Emulgator:

1,0 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Konidiensuspension des Apfelschorferregers *Venturia inaequalis* inokuliert und verbleiben dann 1 Tag bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 21°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 90 % aufgestellt.

10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

25

15

Tabelle C
Venturia - Test (Apfel) / protektiv

v enturia - Test (Apiel) / protektiv				
Wir	kstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %	
7	CF ₃	100	100	
12		100	100	
1	CF ₃	100	97	
33	CF ₃ O F	100	100	
34	CF ₃ OF CI	100	100	

Tabelle C Venturia - Test (Apfel) / protektiv

	venturia - 1 est (Aprei) / protektiv				
Wir	kstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %		
35	CF3 CI	100	100		
4	CF ₃ CI	100	100		
42	CF ₃ CH ₃	100	100		
3	CF ₃ CH ₃	100	100		

WO 03/069995 PCT/EP03/01322

- 57 -

Beispiel D

Pyrenophora teres-Test (Gerste) / protektiv

5 Lösungsmittel: 25 Ge

25 Gewichtsteile N,N-Dimethylacetamid

Emulgator:

0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegeben Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Konidiensuspension von *Pyrenophora teres* besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

Die Pflanzen werden dann in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 20°C und relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % aufgestellt.

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

25

10

15

Tabelle D
Pyrenophora teres-Test (Gerste) / protektiv

Wirl	kstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
7	CF ₃ P	500	90
4	CF _s O C	500	100

WO 03/069995 PCT/EP03/01322

- 59 -

Beispiel E

Alternaria-Test (Tomate) / protektiv

5 Lösungsmittel:

49 Gewichtsteile N,N-Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Tomatenpflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. 1 Tag nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von Alternaria solani inokuliert und stehen dann 24 h bei 100 % relative Feuchte und 20°C. Anschließend stehen die Pflanzen bei 96 % relativer Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 20°C.

7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wir20 kungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von
100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

10

Tabelle E
Alternaria-Test (Tomate) / protektiv

Wir	kstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
5	CF ₃ P	750	94
7	CF ₃ CI	750	94
10	C P P P P P P P P P P P P P P P P P P P	750	92
18	Br CI	750	100
33	CF ₃ PF	750	94

Patentansprüche

1. Mikrobizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Biphenylbenzamid-Derivat der Formel (I)

$$\mathbb{R}^1$$
 \mathbb{R}^2 \mathbb{R}^3 \mathbb{R}^3 \mathbb{R}^3

5

in welcher

R¹ für Methyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod steht,

R² für Wasserstoff oder Fluor steht,

10

R³ für Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, oder für C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkylthio oder C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 13 Halogenatomen steht,

m für

für 1, 2, 3, 4 oder 5 steht, wobei die Reste R³ gleich oder verschieden sein können, wenn m für 2, 3, 4 oder 5 steht,

15

zur Bekämpfung von phytopathogenen Schaderregern der Klassen Chytridiomycetes, Zygomycetes, Hemiascomycetes, Plectomycetes, Pyrenomycetes, Laboulbeniomycetes, Locoloascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes, sowie schädlicher Mikroorganismen im Materialschutz wie Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae.

20

2. Mittel gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Biphenylbenzamid-Derivat der Formel (I), in welcher

- R¹ für Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod steht,
- R² für Wasserstoff oder Fluor steht,

- R³ für Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₂-C₄-Alkenyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, oder für C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 9 Halogenatomen steht,
- 5 m für 1, 2, 3 steht, wobei die Reste R³ gleich oder verschieden sein können, wenn m für 2 oder 3 steht.
 - 3. Mittel gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Biphenylbenzamid-Derivat der Formel (I), in welcher
 - R¹ für Trifluormethyl oder Iod steht,
 - R² für Wasserstoff steht,
 - R³ für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, n-, i-Propyl, n-, i-, s-, t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, oder für C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen steht,
 - m für 1, 2 steht, wobei die Reste R³ gleich oder verschieden sein können, wenn m für 2 steht.
- 4. Mittel gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Biphenylbenzamid-Derivat der Formel (I), in welcher
 - R¹ für Trifluormethyl oder Iod steht,
 - R² für Wasserstoff steht,
- 25 R³ für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Methylthio, Trifluormethyl,
 Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio steht,
 - m für 1, 2 steht, wobei die Reste R³ gleich oder verschieden sein können, wenn m für 2 steht.
- Mittel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, zur Bekämpfung von Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise Xanthomonas campestris pv.

WO 03/069995

PCT/EP03/01322

oryzae; Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise Pseudomonas syringae pv. lachrymans; Erwinia-Arten, wie beispielsweise Erwinia amylovora; Erysiphe-Arten, wie beispielsweise Erysiphe graminis; Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise Sphaerotheca fuliginea; Podosphaera-Arten, wie beispielsweise Podosphaera leucotricha; Venturia-Arten, wie beispielsweise Venturia inaequalis; Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise Pyrenophora teres oder P. graminea (Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium); Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise Cochliobolus sativus (Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium); Uromyces-Arten, wie beispielsweise Uromyces appendiculatus; Puccinia-Arten, wie beispielsweise Puccinia recondita; Tilletia-Arten, wie beispielsweise Tilletia caries; Ustilago-Arten, wie beispielsweise Ustilago nuda oder Ustilago avenae; Pellicularia-Arten, wie beispielsweise Pellicularia sasakii; Pyricularia-Arten, wie beispielsweise Pyricularia oryzae; Fusarium-Arten, wie beispielsweise Fusarium culmorum; Septoria-Arten, wie beispielsweise Septoria nodorum; Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise Leptosphaeria nodorum; Cercospora-Arten, wie beispielsweise Cercospora canescens; Alternaria-Arten, wie beispielsweise Alternaria brassicae; Pseudocercosporella-Arten, wie beispielsweise Pseudocercosporella herpotrichoides.

20

5

10

15

6. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Biphenylbenzamid-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum ausbringt.

25

7. Verfahren zum Herstellen von mikrobiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man Biphenylbenzamid-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

10

15

20

8. Biphenylbenzamid-Derivate der Formel (Ia)

$$\mathbb{R}^{1}$$
 \mathbb{R}^{2} \mathbb{R}^{3} \mathbb{R}^{3} (Ia)

in welcher

R¹ für Methyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod steht,

R² für Wasserstoff oder Fluor steht,

für Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, oder für C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkylthio oder C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 13 Halogenatomen steht,

n für 2, 3, 4 oder 5 steht, wobei die Reste R³ gleich oder verschieden sein können.

9. Biphenylbenzamid-Derivate der Formel (Ia) gemäß Anspruch 8, in welcher

R¹ für Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod steht,

R² für Wasserstoff oder Fluor steht,

R³ für Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₂-C₄-Alkenyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, oder für C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl thio mit jeweils 1 bis 9 Halogenatomen steht,

n für 2, 3 steht, wobei die Reste R³ gleich oder verschieden sein können.

10

15

20

10. Biphenylbenzamid-Derivate der Formel (Ib)

$$R^{1}$$
 R^{20} R^{3} R^{3} R^{3}

in welcher

R¹ für Methyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod steht,

R²⁰ für Fluor steht,

R³ für Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, oder für C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Halogenalkylthio oder C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 13 Halogenatomen steht,

m für 1, 2, 3, 4 oder 5 steht, wobei die Reste R³ gleich oder verschieden sein können, wenn m für 2, 3, 4 oder 5 steht.

11. Biphenylbenzamid-Derivate der Formel (Ib) gemäß Anspruch 10, in welcher

R¹ für Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod steht,

R²⁰ für Fluor steht,

R³ für Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₂-C₄-Alkenyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, oder für C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl thio mit jeweils 1 bis 9 Halogenatomen steht,

m für 1, 2, 3 steht, wobei die Reste R³ gleich oder verschieden sein können, wenn m für 2 oder 3 steht.

10

20

25

12. Biphenylbenzamid-Derivate der Formel (Ic)

$$\mathbb{R}^1$$
 \mathbb{R}^2 (Ic)

in welcher

R¹ für Methyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod steht,

R² für Wasserstoff oder Fluor steht,

R³¹ für Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, oder für C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Halogenalkylthio oder C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 13 Halogenatomen stehen,

mit der Maßgabe, dass \mathbb{R}^{31} nicht für Fluor steht, wenn \mathbb{R}^1 für Trifluormethyl und \mathbb{R}^2 für Wasserstoff stehen.

15 13. Biphenylbenzamid-Derivate der Formel (Ic) gemäß Anspruch 12, in welcher

R¹ für Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod steht,

R² für Wasserstoff oder Fluor steht,

R³¹ für Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₂-C₄-Alkenyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclopexyl, oder für C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 9 Halogenatomen steht,

mit der Maßgabe, dass R^{31} nicht für Fluor steht, wenn R^1 für Trifluormethyl und R^2 für Wasserstoff stehen.

14. Biphenylbenzamid-Derivate der Formel (Id)

$$\mathbb{R}^1$$
 \mathbb{R}^2 \mathbb{R}^3 (Id)

in welcher

R¹ für Methyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod steht,

R² für Wasserstoff oder Fluor steht,

R³² für Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, oder für C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkylthio oder C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 13 Halogenatomen steht.

15. Biphenylbenzamid-Derivate der Formel (Id) gemäß Anspruch 14, in welcher

R¹ für Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod steht,

R² für Wasserstoff oder Fluor steht,

R³² für Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₂-C₄-Alkenyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, oder für C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 9 Halogenatomen steht.

20

15

5

10

16. Biphenylbenzamid-Derivate der Formel (Ie)

$$\mathbb{R}^1$$
 \mathbb{R}^2 \mathbb{R}^3 (Ie)

in welcher

- R¹ für Methyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod steht,
- R² für Wasserstoff oder Fluor steht,
- R³³ für Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, oder für C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkylthio oder C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 13 Halogenatomen stehen,
- mit der Maßgabe, dass R³³ nicht für Fluor steht, wenn R¹ für Trifluormethyl und R² für Wasserstoff stehen.
 - 17. Biphenylbenzamid-Derivate der Formel (Ie) gemäß Anspruch 16, in welcher
- 15 R¹ für Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod steht,
 - R² für Wasserstoff oder Fluor steht,
 - R³³ für Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₂-C₄-Alkenyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclobexyl, oder für C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl thio mit jeweils 1 bis 9 Halogenatomen stehen,

mit der Maßgabe, dass R^{33} nicht für Fluor steht, wenn R^1 für Trifluormethyl und R^2 für Wasserstoff stehen.

25 18. Mittel zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Biphenylbenzamid-Derivat der Formeln (Ia) gemäß Anspruch 8, (Ib) gemäß Anspruch 10, (Ic) gemäß Anspruch 12, (Id) gemäß Anspruch 14 und/oder (Ie) gemäß Anspruch 16 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.

19. Verwendung von Biphenylbenzamid-Derivaten der Formeln (Ia) gemäß Anspruch 8, (Ib) gemäß Anspruch 10, (Ic) gemäß Anspruch 12, (Id) gemäß Anspruch 14 und/oder (Ie) gemäß Anspruch 16 zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen.

5

20. Verfahren zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Biphenylbenzamid-Derivate der Formel (Ia) gemäß Anspruch 8, (Ib) gemäß Anspruch 10, (Ic) gemäß Anspruch 12, (Id) gemäß Anspruch 14 und/oder (Ie) gemäß Anspruch 16 auf die Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum ausbringt.

10

15

Verfahren zum Herstellen von Mitteln zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Biphenylbenzamid-Derivate der Formeln (Ia) gemäß Anspruch 8, (Ib) gemäß Anspruch 10, (Ic) gemäß Anspruch 12, (Id) gemäß Anspruch 14, und/oder (Ie) gemäß Anspruch 16 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

INTERMATIONAL SEARCH REPORT

Internation pplication No PCT/EP 03/01322

A. CLASSIF	FICATION OF SUBJECT MATTER A01N37/22		
	International Patent Classification (IPC) or to both national classifica	illon and IPC	
	SEARCHED	un etimbole)	
IPC 7	cumentation searched (classification system followed by classification AO1N	ภ. องูเกษาย)	
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the extent that a	uch documents are included in the fields se	erched
Electronic da	ala base consulted during the International search (name of data bas	se and, where practical, search terms used)
CHEM A	BS Data		
С. РОСИМЕ	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Cliation of document, with indication, where appropriate, of the rela	evant passages	Relevant to dalm No.
X	EP 0 545 099 A (BASF AG) 9 June 1993 (1993-06-09) cited in the application page 15, line 33 -page 16, line 5 table 3 example 3.2	5 4 -/	1-21
	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
"A" docume consider in the considering in	ategories of cited documents: ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance document but published on or after the international date ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) sent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ent published prior to the international filing date but han the priority date claimed	*Y* tater document published after the Interpretation or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the Invention *X* document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the decannot be considered to involve an indocument is combined with one or ments, such combination being obvious the art. *&* document member of the same patent	the application but seemy underlying the claimed invention it be considered to courant is taken alone claimed invention inventive step when the one other such docu-
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international se	arch report
2	28 April 2003	19/05/2003	
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018	Authorized officer Fort, M	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internation pplication No
PCT/EP 03/01322

Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
tegory °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; WHITE, G. A.: "Substituted benzanilides: structural variation and inhibition of complex II activity in mitochondria from a wild-type strain and a carboxin-selected mutant strain of Ustilago maydis" retrieved from STN Database accession no. 106:191006 XP002239592 abstract & PESTICIDE BIOCHEMISTRY AND PHYSIOLOGY (1987), 27(3), 249-60,	1-21		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internation pplication No
PCT/EP 03/01322

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0545099	A 09-06-1993	AT	149487 T	15-03-1997
		ΑU	656243 B2	27-01-1995
		ΑU	2855492 A	27-05-1993
	•	CA	2081935 A1	23-05-1993
		CZ	9203448 A3	13-10-1993
		CZ	289478 B6	16-01-2002
		DE	59208113 D1	10-04-1997
		DK	545099 T3	24-03-1997
		EP	0545099 A2	09-06-1993
		ES	2098421 T3	01-05-1997
		GR	3023336 T3	29-08-1997
		HU	62861 A2	28-06-1993
		ΙL	103614 A	24-09-1998
		JP	3202079 B2	27-08-2001
		JΡ	5221994 A	31-08-1993
		JP	2001253802 A	18-09-2001
	•	JP	2001316210 A	13-11-2001
		KR	267518 B1	16-10-2000
		NZ	245194 A	27-02-1996
		PL	296677 A1	18-10-1993
		SK	344892 A3	08-03-1995
		US	5480897 A	02-01-1996
		US	5556988 A	17-09-1996
		US	5589493 A	31-12-1996
		US	5330995 A	19-07-1994
		ZA	9208977 A	19-05-1994

INTERNATIONALEBEECHERCHENBERICHT

Internation Aktenzeichen
PCT/EP 03/01322

	PCT/EP 03/013
RLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES PK 7 A01N37/22	

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N

Recherchleite aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchleiten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweil erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 545 099 A (BASF AG) 9. Juni 1993 (1993-06-09) in der Anmeldung erwähnt Seite 15, Zeile 33 -Seite 16, Zeile 54 Tabelle 3 Beispiel 3.2	1-21
	-/	
•		
	•	

Weiters Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Slehe Anhang Patentfamilie
Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum
'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondem nur zum Verständnis des der
E älleres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist
*L. Veröffentlichung, die geeignei ist, ehren Prioritätsanspruch zweifelhaft er- scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Deckerphas betet	'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung beiegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erinderischer Tätigkeit berühend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren andoren
'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht 'P' Veröffentächung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach	Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist
dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie let
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28. April 2003	19/05/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentarnt, P.B. 5818 Patentiaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter
NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3018	Fort, M

INTERNATIONALER ECHERCHENBERICHT

Internation Aktenzelchen
PCT/EP 03/01322

(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
etegorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Te	lle Betr. Anspruch Nr.			
	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; WHITE, G. A.: "Substituted benzanilides: structural variation and inhibition of complex II activity in mitochondria from a wild-type strain and a carboxin-selected mutant strain of Ustilago maydis" retrieved from STN Database accession no. 106:191006 XP002239592 Zusammenfassung & PESTICIDE BIOCHEMISTRY AND PHYSIOLOGY (1987), 27(3), 249-60,	1-21			

INTERNATIONALER ECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

Internation Aktenzeichen
PCT/EP 03/01322

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokume	nt	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0545099		09-06-1993	AT	149487 T	15-03-1997
			ΑÜ	656243 B2	27-01-1995
			AU	2855492 A	27-05-1993
			CA	2081935 A1	23-05-1993
			CZ	9203448 A3	13-10-1993
			CZ	289478 B6	16-01-2002
			DE	59208113 D1	10-04-1997
			DK	545099 T3	24-03-1997
			ΕP	0545099 A2	09-06-1993
			ES	2098421 T3	01-05-1997
			GR	3023336 T3	29-08-1997
			HU	62861 A2	28-06-1993
			IL	103614 A	24-09-1998
			JP	3202079 B2	27-08-2001
			JP	5221994 A	31-08-1993
			JP	2001253802 A	18-09-2001
			JР	2001316210 A	13-11-2001
			KR	267518 B1	16-10-2000
			NZ	245194 A	27-02-1996
			PL	296677 A1	18-10-1993
			SK	344892 A3	08-03-1995
•			US	5480897 A	02-01-1996
			US	5556988 A	17-09-1996
			US	5589493 A	31-12-1996
			US	5330995 A	19-07-1994
			ZA	9208977 A	19-05-1994